

XAFS 法による MgB₂ 薄膜の局所構造解析 Local structure analysis of MgB₂ thin films by XAFS method

高橋隼人¹, 宮永崇史*¹, Duc H. Tran², Won Nam Kang³, Tien Le³

¹ 弘前大学大学院理工学研究科 理工学専攻

〒036-8561 青森県弘前市文京町 3 番地

² University of Science (VNU-HUS), Vietnam

³ Sungkyunkwan University, Korea

Hayto TAKAHASHI¹, Takafumi MIYANAGA¹, Duc H. TRAN², Won Nam KANG³, Tien LE³

¹ Graduate School and Technology, Department of Science and Technology

Hirosaki University, 2 Bunkyo-cho, Hirosaki, Aomori, 036-8561, Japan

² University of Science (VNU-HUS), Vietnam

³ Sungkyunkwan University, Korea

本研究では Al₂O₃ 上に直接成長させた MgB₂ 薄膜にイオン照射を行ったサンプルの Mg-K 端 XAFS 解析を行った。照射したイオンの量が多くなるほど $k^2\chi(k)$ スペクトルの振動は小さくなり、フーリエ変換を行った時に出る第 2 近接原子を表すピークが減少していた。また、表面の情報が多く含まれる電子収量法で測定したため、物質内部の原子配置である結晶データとのフィッティングで差異が出たのだと考えられる。

1 はじめに

MgB₂ は 2001 年に発見された超伝導物質であり、冷却時に 39K から超伝導特有のマイスナー反磁性を示すことから超伝導転移温度は 39K という金属化合物超伝導体としては最高の転移温度であり、この転移温度を上回る超伝導体は現在まで発見されていない。この超伝導体は小型の冷却器を使用して、比較的簡単に到達できる 20~30K の温度で動作する超伝導デバイスを実現できるため現在実用化されている超伝導体と異なり、希少な液体ヘリウムを消費することがない。また、希少金属を含まないため材料が安価であることも有用である。さらにコヒーレンス長が長く、異方性が大きくないことによりネットワーク状の強い超伝導結合組織を形成していることから、これらの特徴により超伝導物質としてのデバイス化に向けて期待と関心が高まっている。

MgB₂ のデバイス化に向けた課題の 1 つが高品質な MgB₂ 薄膜の作成である。我々はこれまで ZnO や SiC などの緩衝層上の MgB₂ 薄膜の構造と超伝導挙動の関係を調べてきた[1-4]。さらに、MgB₂ の膜厚が小さくなると MgO の割合が増え、そのことが転移温度の低下と相関があることを見出した[5]。現在、イオン照射によって超伝導物質の臨界電流密度(J_c)が向上することがわかっており、本研究では基板 Al₂O₃ と MgB₂ に重イオン(Sn)、磁化イオン(Ni)の照射を行ったサンプルの Mg-K 端を測定し、その構造を解析、比較を行う。

2 実験

超伝導物質 MgB₂ を基板 Al₂O₃ の上に蒸着させ、その表面にイオンを照射したサンプルを測定した。サ

ンプルの種類は以下の 6 つである。(以下、サンプルはそれぞれ番号で記す)

1: MgB₂ のサンプルに $1 \times 10^{12} (/cm^2)$ で Sn イオンを照射したサンプル

2: MgB₂ のサンプルに $2 \times 10^{12} (/cm^2)$ で Sn イオンを照射したサンプル

3: MgB₂ のサンプルに $5 \times 10^{13} (/cm^2)$ で Sn イオンを照射したサンプル

4: MgB₂ のサンプルに $1 \times 10^{14} (/cm^2)$ で Sn イオンを照射したサンプル

5: MgB₂ のサンプルに $2 \times 10^{12} (/cm^2)$ で Ni イオンを照射したサンプル

6: MgB₂ のサンプルに $5 \times 10^{12} (/cm^2)$ で Ni イオンを照射したサンプル

7: MgB₂ のサンプルに $5 \times 10^{13} (/cm^2)$ で Ni イオンを照射したサンプル

これらのサンプルに軟 X 線を照射し、Mg-K 端の XAFS を測定した。XAFS 測定は KEK-PF の BL-11A で電子収量法を用いた。また、比較対象としてイオン照射を行っていない Al₂O₃ 基板上的 MgB₂ のサンプルを使用し、これをサンプル 0 とする。

3 結果および考察

まず、Sn イオン照射の効果を調べるために、サンプル 1~4 について比較する。サンプル 1~4 に対する Mg-K 端の規格化 X 線吸収スペクトル、 $k^2\chi(k)$ スペクトル、フーリエ変換スペクトルをそれぞれ図 1~3 に示す。なお、本研究においては、XAFS 解析ソフトウェアである Athena を用いた[6]。

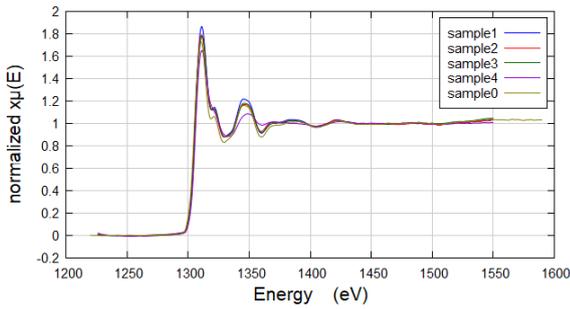


図1 サンプル 1~4 の Mg-K 端の規格化 X 線吸収スペクトル

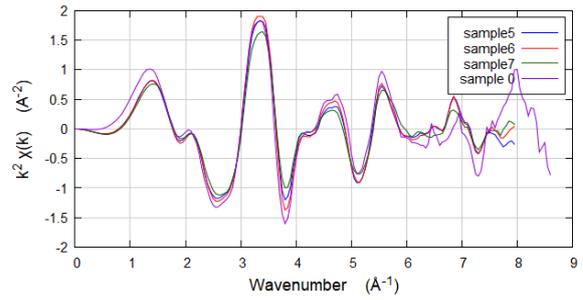


図5 サンプル 5~7 の $k^2\chi(k)$ スペクトル

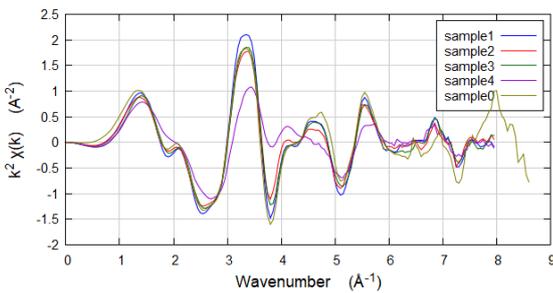


図2 サンプル 1~4 の $k^2\chi(k)$ スペクトル

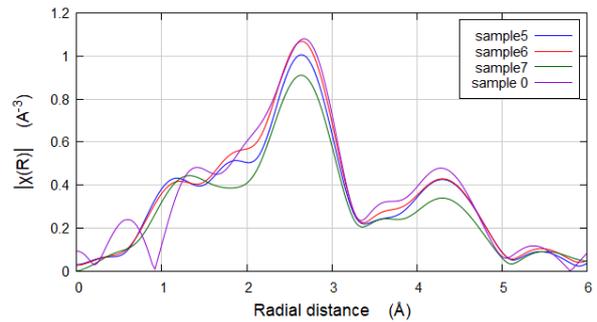


図6 サンプル 5~7 のフーリエ変換スペクトル

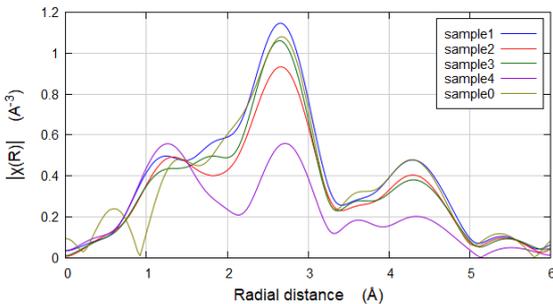


図3 サンプル 1~4 のフーリエ変換スペクトル

Ni イオン照射を行ったサンプル 5~7 も同様に Mg-K 端の規格化 X 線吸収スペクトル、 $k^2\chi(k)$ スペクトル、フーリエ変換スペクトルをそれぞれ図 4~6 に示す。

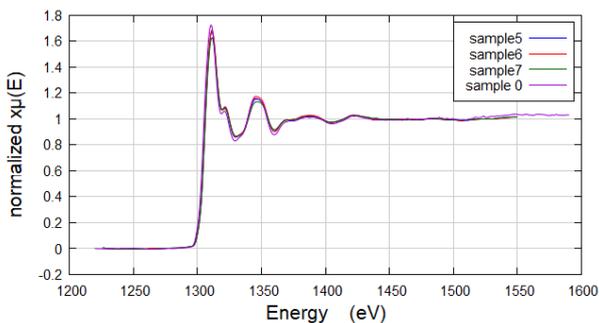


図4 サンプル 5~7 の Mg-K 端の規格化 X 線吸収スペクトル

フーリエ変換のピークは 3 本存在し、第 1、第 2 ピークは Mg-B、第 3 ピークは Mg-Mg に対応している。

Sn イオンを照射したサンプルでは、 $k^2\chi(k)$ スペクトルにおいてイオン照射量が大きくなるにつれて、スペクトルの振動が小さくなっていることがわかる。また、この事実はフーリエ変換でも確認できる。さらにフーリエ変換に現れる 2Å 前後に注目すると、イオン照射量が大きくなることにより、ピーク強度が小さくなっている。

Ni イオンを照射したサンプルは、Sn イオンを照射したサンプルのようにイオン照射量の増加によって振幅が小さくなるという事はみられなかった。しかし、フーリエ変換ではやはり 2Å 前後のピークの減少が見られた。

ここで、電子収量法で測定したデータのフーリエ変換スペクトルでは 1~2Å の間に 2 つのピークが存在していることがわかる。しかし、結晶データを用いた Artemis[7]でのフィッティングでは、この距離に存在するのは Mg-B の 1 種類である。そこで、結晶データと同様に 1~2Å の間にピークが 1 つであった蛍光法と今回比較に用いている電子収量法で測定したデータの 2 つのフィッティングを図 7、8 に示す。

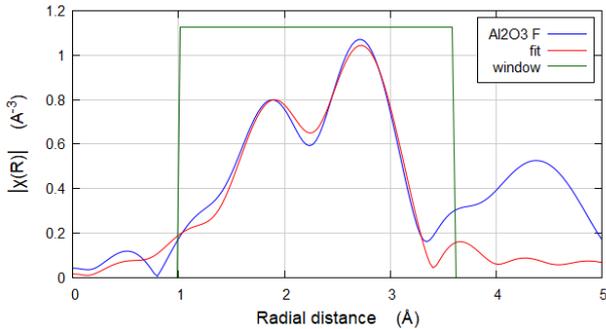


図7 蛍光法で測定したサンプル0のr空間でのフィッティング

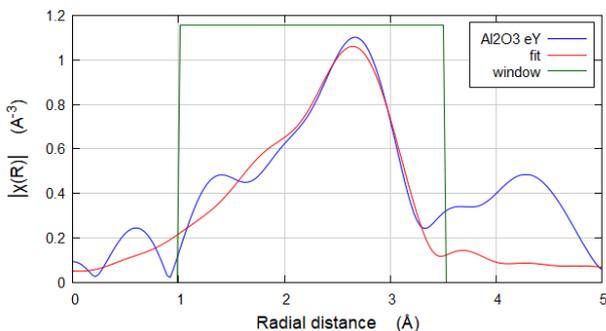


図8 電子収量法で測定したサンプル0のr空間でのフィッティング

図7のフィッティングにより算出したMg-BとMg-MgのDebye-Waller因子と原子間距離rを以下に示す。

表2 フィッティングにより求めた蛍光法で測定したサンプル0におけるMg-BとMg-MgのDebye-Waller因子と原子間距離r

		$\sigma^2(\text{Å}^2)$	$r(\text{Å})$
結晶データ	Mg-B	—	2.51
	Mg-Mg	—	3.09
蛍光法	Mg-B	0.014	2.44
	Mg-Mg	0.019	3.16

図7、図8のように、フーリエ変換のフィッティングは電子収量法では正確にできなかったが、蛍光法ではうまくフィットすることができた。ここでピークの数に注目すると、電子収量法では原子の存在を表すピークが3つ存在しており、蛍光法でのピークが2つであったことに対して多くなっていることが図8からわかる。この原因として、結晶データは薄膜内部の構造を表しており、蛍光法も同様であるためにフィッティングを行うことができたが、電子収量法は薄膜の表面の情報が多いために正確なフィッティングができなかったものと考えられる。さらに、この仮説が正しいと仮定すると、薄膜の表面が

酸化や傷のような原因で、正確なMgB₂の層状の薄膜とは異なるものに変化していると考えられる。

4 まとめ

本研究では基板Al₂O₃上に直接超伝導物質MgB₂を成長させた試料にイオン照射を行った試料に対し、Mg-K端XAFSを測定し、照射したイオンの量によって生じるMg周囲の局所構造の差異について考察した。照射したイオンの量が多くなるとk²χ(k)スペクトルの振動が減少し、フーリエ変換スペクトルの第2ピークが小さくなっていった。これはイオン照射による表面への影響が、表面の情報が多く含まれる電子収量法で測定したため強く出たと考えられる。また、このことが物質内部の原子配置である結晶データとのフィッティングで差異が出たのだと考えられる。

参考文献

- [1] T. Miyanaga, T. Kanno, Y. Fujine, J. Araaki, M. Yoshizawa, J. Electr. Spec. Relat. Phenom. **184**, 254-256 (2011).
- [2] M. Seo, T. Miyanaga, T. Kanno, K. Takeda, D. Hatanaka, M. Yoshizawa, e-J. Surf. Sci. Nanotech., **10**, 633-636 (2012).
- [3] W.B.K. Putri, D.H. Tran, O.Y. Lee, W.N. Kang, T. Miyanaga, D.S. Yang, and B. Kang, J. Appl. Phys., **115**, 093901 (2014).
- [4] W.B.K. Putri, P.V. Duong, W.N. Kang, T. Miyanaga, D.S. Yang, B. Kang, J. Alloys and Compounds, **665**, 352-354 (2016).
- [5] T. Miyanaga, R. Matsumura, M. Seo, K. Takeda, D. Hatanaka, M. Yoshizawa, J. Supercond. Nov. Magn., **30**, 1665-1667 (2017).
- [6,7] B. Ravel, M. Newville, J. Synchrotron Radiat., **12**(4), 537-541(2005)

*takaf@hirosaki-u.ac.jp